

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

-1- (WPAT)

AN - 82-18702E/10 (18702E)

XRAM- C82-E18702

TI - High yield prepn. of bis-p-ethyl-benzylidene sorbitol - by reacting sorbitol and p-ethyl-benzaldehyde in presence of acid catalyst and organic solvent forming azeotrope with water

DC - E14

PA - (MITK) MITSUI TOATSU CHEM INC

NP - 2

PN - J57018682-A 82.01.30 (8210) {JP}

J86017834-B 86.05.09 (8623) {JP}

PR - 80.07.08 80JP-092262

AP - 80.07.08 80JP-092262

IC - C07D-493/04

AB - (J57018682)

Prepn. of bis(p-ethylbenzylidene) sorbitol (I) involves heating 1 mol. sorbitol (II) and 1.6-2.2 mol. of p-ethylbenzaldehyde (III) in organic solvent which forms an azeotrope with water and using an acid catalyst. To the condensed soln. is added a weakly alkaline aq. soln. of pH 7.1-9.0. The mixt. is heated to remove organic solvent as an azeotropic mixt. with water, and the resultant (I) is sepd. as a solid powder.

The prod. (I) can be obtd. in high yield as a white powder.

The acid catalyst used in the reaction can be completely removed.

Pref. ratio of (III) to (II) (in mols.) is 1.8-2.0:1.

Pref. organic solvents are benzene and cyclohexane. (4pp)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

昭61-17834

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和61年(1986)5月9日

C 07 D 493/04

1 0 6

7252-4C

発明の数 1 (金4頁)

⑮ 発明の名称 ビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールの分離方法

⑯ 特 願 昭55-92262

⑰ 公 開 昭57-18682

⑱ 出 願 昭55(1980)7月8日

⑲ 昭57(1982)1月30日

⑳ 発 明 者 笹 川 勝 好 横浜市戸塚区矢部町1541

㉑ 発 明 者 河 合 洋 一 横浜市戸塚区矢部町1541

㉒ 発 明 者 今 井 雅 夫 横浜市瀬谷区瀬谷町4598の6

㉓ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉔ 審 査 官 佐 伯 と も 子

㉕ 参 考 文 献 特開 昭48-99244 (JP, A) 特公 昭48-43748 (JP, B1)

特公 昭49-14758 (JP, B1)

薬学雑誌79 (1959) p.600-602

1

2

① 特許請求の範囲

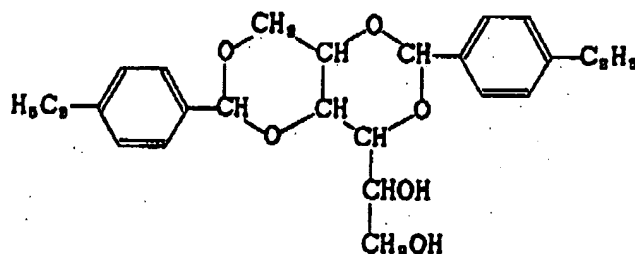
1 ソルビトールとソルビトール1モルに対して1.6~2.2モルのp-エチルベンズアルデヒドとを、水と共沸する有機溶媒を用いて酸触媒の存在下に加熱し、ビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトールを製造する方法において、脱水縮合させて得られる反応液にpH7.1~8.0の微アルカリ性の水溶液を加えて加熱し、有機溶媒を水と共沸混合物として留去し、生成したビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトールを固体粉末として分離することを特徴とするビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトールの分離方法。

発明の詳細な説明

本発明は、ビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトールの分離方法に関する。

さらに詳しくは、有機溶媒を用いて合成したビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトールを極めて容易に反応液から分離することを可能にしたビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトールの分離方法に関する。

ポリオレフィン樹脂の成形時に少量添加して透明性を向上させる効果を有する、いわゆる透明化剤には種々のものがあるが、最近、本発明者らは、下記の化学構造を有するビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトールが透明化剤として卓越した効果を有することを発見し、ビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトールの分離方法について



鋭意研究を行ない本発明に到った。

従来、D-ソルビトールとベンズアルデヒドを用いず、特にベンズアルデヒドとの反応について、良

く研究がなされており、酸触媒の存在下で溶媒を用いず、脱水縮合させる方法(薬学雑誌79巻、598頁、1958年)およびシクロヘキサンなどの有

(2)

特公 昭 61-17834

3

機溶媒を用いて脱水縮合させる方法（特公昭48-43748）などが知られている。しかし、D-ソルビトールとP-エチルベンズアルデヒドの反応については、従来、研究されていなかった。このため、本発明者らはD-ソルビトールとP-エチルベンズアルデヒドとの脱水縮合によりビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを得ることを目的に、酸触媒の存在下で溶媒を用いない方法と溶媒を用いた方法について反応を試みた。その結果、溶媒を用いない場合は、反応生成物が固化し、反応器から生成物を取り出し難く工業的に有利な方法ではなく、またシクロヘキサンなどの有機溶媒を用いた場合は、反応時および反応後に加熱を続ければ固化することなく、ゾル状態を保ち反応液を反応器から抜き出すことは可能であるがビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを分離するのが困難であることが判った。すなわち後者の場合、取り出したゾル状態の反応液は温度が下るにつれ、ゲル状態になり易く、このまま経過すれば経過に長時間を要するばかりでなく、経過後のケーキには多量の有機溶媒を含有する。このため、熱経過を行うとにより、経過の速度を早めることが可能であるが、経過の際に有機溶媒が蒸発する欠点があるばかりでなく、ケーキに含まれる酸触媒を抽出する工程をさらにに行わねばならないなど複雑な製造工程を必要とすることが判った。

このような状況に鑑み、本発明者らは、ビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールの分離法につき、鋭意研究を行った。

D-ソルビトールとP-エチルベンズアルデヒドを水と共沸する有機溶媒を用いて酸触媒の存在下に脱水縮合させ、得られるビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを含む反応液に水を加えて加熱すれば、従来の通念からは加水分解の反応が起こるものと予想される。

しかしながら、驚くべきことに反応液に加える水をpH7.1~8.0の微アルカリ性にするることにより、ビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールの加水分解反応が起らないばかりでなく、有機溶媒を加えた水との共沸混合物として留去して行くと、有機溶媒がほぼ完全に反応系外に留出した時点からビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールが微細な粉末状態となつて水中に遊離して

浮遊してくるという現象が起ることが判った。この粉末状態となつたビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールの分離は通常の経過により極めて容易に可能である。すなわち、本発明は、有機溶媒を用いて合成したビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを含む反応液にpH7.1~8.0の微アルカリ性の水を加えたのち、有機溶媒を留去することにより、ビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールの加水分解を惹起させずにゾル状態である反応液からビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを粉末状で分離取得する方法である。

本発明の方法で、ビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを分離すれば、反応に使用した有機溶媒はほぼ完全に反応系外に留去しうるため、有機溶媒を含むことのない粉末状のビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを得ることが可能となり、ビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールをさらに、有機溶剤を用いて精製する必要がある場合、反応に使用した有機溶媒と精製に使用する有機溶剤との混合が避けられるため、有機溶媒と有機溶剤の回収利用が簡略化されるという利点をも有し、また、反応に使用した酸触媒も同時に除去できるなど、予測しえない工業的に極めて有利なビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールの分離法である。

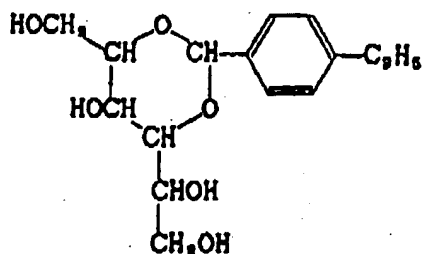
本発明の方法において用いる原料のソルビトールとP-エチルベンズアルデヒドの割合は、ソルビトール1モルに対してP-エチルベンズアルデヒドが1.6~2.2モルである。P-エチルベンズアルデヒドが1.6モルより少ない場合は、固体粉末として得られる精製する前のビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールの中に、ソルビトール1分子にP-エチルベンズアルデヒドが、1分子脱水縮合して反応した下記の化学構造を有するP-エチルベンジリデンソルビトールが高割合で含有されてくるため、純度の高いビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールが得られ難くなり、収率も低下する。

(3)

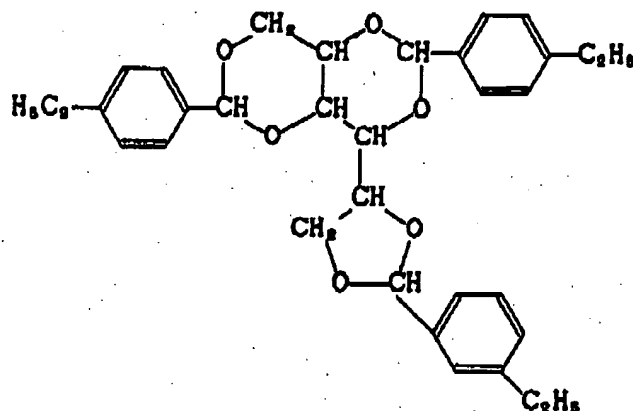
特公 昭 61-17834

5

6



* また、ソルビトール 1 モルに対して 2.2 モルを越えた割合で P-エチルベンズアルデヒドを加えた場合には、下記の化学構造式を有するトリス (P-エチルベンジリデン) ソルビトールが高割合で含有されてくるため、



仕込み割合が低過ぎる場合と同様に純度の高いビス (P-エチルベンジリデン) ソルビトールが得られ難くなり収率も低下する。従つて、ソルビトール 1 モルに対して P-エチルベンズアルデヒドの使用割合は 1.6~2.2 モル、好ましくは 1.8~2.0 モルである。また、本発明に用いる水と共沸する有機溶媒としては、ソルビトールおよび P-エチルベンズアルデヒドと反応性を有しない溶媒、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロプロパン、1-クロロブタン、1-クロル-2-メチルプロパン、1, 2-ジメトキシエタン、クロルベンゼン、イソプロピルエーテルなどから選択できるが、ビス (P-エチルベンジリデン) ソルビトールを高純度かつ高収率で得るために、好ましくはベンゼン、シクロヘキサンが良い。

本発明の方法に用いられる酸触媒としては、通常用いられる硫酸、塩酸、燐酸などの無機酸または P-トルエンスルホン酸などの公知の酸触媒をソルビトールに対して 0.1~5 重量% 添加する。また、本発明の方法に使用する pH 7.1~9.0 の微アルカリ性の水溶液とは、水に微量のアルカリ性物質を溶解させたものであり、使用するアルカ

リ性物質としては、通常用いられる水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどから選択できる。

本発明の方法において、ソルビトールと P-エチルベンズアルデヒドとの脱水縮合反応は、生成する縮合水を水と共沸する有機溶媒で還流させながら反応系外に誘導し、所定量の生成水を反応系外に留去させるまで行なう。生成水を留去させた時点で pH 7.1~9.0 の微アルカリ性の水溶液を反応に使用した酸触媒を中和し、反応液が pH 7.0~9.0 になるように加える。その添加量は、反応に用いた水と共沸する有機溶媒をすべて共沸混合物として留去させ得るに足る量である。この際、反応液を pH 7.0~9.0 に保つのは、酸性または pH が 9.0 を越えたアルカリ性になった状態で共沸混合物を留去するまで加熱すると、ビス (P-エチルベンジリデン) ソルビトールの加水分解が起こることが避けられず、ビス (P-エチルベンジリデン) ソルビトールの収率が低くなるとともにビス (P-エチルベンジリデン) ソルビトールの純度が低くなるためである。かくして、水と共沸する有機溶媒がほとんど留出した時点で、有機溶媒と混合してゲル状態であつたビス (P-エチルベンジリデン)

(4)

特公 昭 61-17834

7

ソルビトールが粉末化して水に浮遊した状態となり、これを通常の濾過により粉末固体を分離すれば白色の高純度のビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを高収率で得ることができる。

次に、実施例により本発明を詳述するが、例中5に示す部はすべて重量部を表わす。

実施例 1

かきまぜの良いカイ型かきまぜ機、温度計および上部に還流冷却器を備えた液々分離機を付した2ℓ容の反応フラスコに、ソルビトール38.3部10（0.2モル）、P-エチルベンズアルデヒド53.7部（0.40モル）、ベンゼン720mlおよびP-トルエン sulfonic acid 0.38部を加えた。強くかきまぜながら湯浴で加熱して還流温度まで加熱を強め、6時間反応を続け、生成した水を液々分離器に集めた。ついで、還流冷却器および液々分離器を取りはずし、リービッヒ型の冷却器を付したのち、重炭酸ソーダ1.0部を水500部に溶解させた水溶液を反応器に加えたのち加熱を続けてベンゼンと水を共沸させて留出させた。このときの水層液のpHは20 7.5~8.0であつた。ベンゼンがほぼ完全に留出する直前に粉末化した固体が、浮遊した。次いで、反応液を濾過し、乾燥して白色のビス（P-エチル

8

ルベンジリデン）ソルビトール71部を得た。融点215~218℃、元素分析値はC；69.65重量%（計算値69.54重量%）、H；7.37重量%（計算値7.29重量%）であつた（P-エチルベンズアルデヒドをベースとした収率86モル%）。

実施例 2

実施例1に使用したベンゼン720mlのかわりにシクロヘキサン800ml、P-トルエン sulfonic acid 0.38部のかわりに濃硫酸0.30部を用いる以外は実施例1と全く同様にして脱水縮合の反応を行ったのち、炭酸ソーダ1.0部を水500部に溶解させた水溶液を反応器に加え、加熱を続けてシクロヘキサンと水を共沸させて留出させた。

このときの水層液のpHは8.0~8.5であつた。シクロヘキサンがほぼ完全に留出する直前に粉末化した固体が遊離して浮遊した。次いで、反応液を濾過し、乾燥して白色のビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトール68部を得た。融点213~219℃、元素分析値C；69.77重量%（計算値69.54重量%）、H；7.43重量%（計算値7.29重量%）であつた（P-エチルベンズアルデヒドをベースとした収率83モル%）。